

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hisao INOKUMA, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HERewith

FOR: CONDUCTIVE FILM, MANUFACTURING METHOD THEREOF, SUBSTRATE HAVING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP02/12710, filed December 4, 2002, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:  

| <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
|                        |                   |
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan          | 2001-371347               | December 5, 2001      |
| Japan          | 2002-110511               | April 12, 2002        |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon



Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**Frederick D. Vastine**  
**Registration No. 27,013**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

AB 536-PCT

US-1

1/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年12月 5日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-371347

[ST.10/C]:

[JP2001-371347]

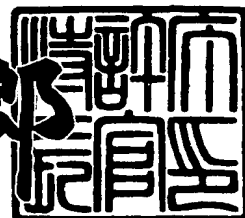
出 願 人  
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年11月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3090308

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010806

【提出日】 平成13年12月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 29/88

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 猪熊 久夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 阿部 啓介

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 真田 恭宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】低反射導電膜および着色低反射導電膜、その製造方法、およびそれを備えた基材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも 2 層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴とする低反射導電膜。

【請求項 2】

着色性成分を含む着色層と、前記着色層の上に形成された導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも 3 層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴とする着色低反射導電膜。

【請求項 3】

前記導電性微粒子がスズドーパ酸化インジウム微粒子またはアンチモンドープ酸化スズ微粒子である請求項 1 に記載の低反射導電膜または請求項 2 に記載の着色低反射導電膜。

【請求項 4】

基体上に導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成する低反射導電膜の製造方法。

【請求項 5】

基体上に着色性成分を含む着色層形成用塗布液を塗布し、その後導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより着色低反射導電膜を形成する着色低反射導電膜の製造方法。

【請求項 6】

前記導電性微粒子がスズドーパ酸化インジウム微粒子またはアンチモンドープ酸化スズ微粒子である請求項 4 に記載の低反射導電膜の製造方法または請求項 5

に記載の着色低反射導電膜の製造方法。

【請求項 7】

低屈折率層形成用塗布液中に、溶媒、ケイ素化合物、および硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液。

【請求項 8】

前記ケイ素化合物が Si アルコキシドであり、前記 Si アルコキシドの含有量は前記低屈折率層形成用塗布液全重量に対し  $\text{SiO}_2$  の固形分濃度として 0.1 ~ 30 % であり、かつ前記硫黄化合物の含有量は前記低屈折率層形成用塗布液全重量に対し 0.05 ~ 1.5 % である請求項 7 に記載の低屈折率層形成用塗布液。

【請求項 9】

前記硫黄化合物が  $\alpha$ -リポ酸、 $\alpha$ -リポアミド、チオジプロピオン酸、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素、チオグリコール酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の低屈折率層形成用塗布液。

【請求項 9】

基体上に、請求項 1 に記載の低反射導電膜、請求項 2 に記載の着色低反射導電膜、または請求項 3 に記載の低反射導電膜あるいは着色低反射導電膜を形成した被覆物品。

【請求項 10】

請求項 10 に記載の被覆物品が前記低反射導電膜または前記着色低反射導電膜を外面にして組み込まれている表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、ブラウン管パネル等のガラス基体上に形成された電磁波遮蔽性能を有する低反射導電膜および着色低反射導電膜、ならびに前記低反射導電膜および前記着色低反射導電膜の製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

ブラウン管は高電圧で作動するために、起動時または終了時にブラウン管表面に静電気が誘発される。この静電気により該表面に埃が付着し、表示画像のコントラスト低下を引き起こしたり、直接手指が触れた際に軽い電気ショックによる不快感を生じることが多い。

## 【0003】

また、近年、電磁波ノイズによる電子機器への電波障害が社会問題となり、それらを防止するために規格の作成や規制が行われている。電磁波ノイズについては、人体に関してブラウン管表面上の静電気チャージによる皮膚癌のおそれ、低周波電界（E L F）による胎児への影響、その他、X線、紫外線等による害が各国で問題視されている。このような問題は、導電膜をブラウン管表面に介在させることにより、該導電膜に電磁波が当たり、膜内において渦電流を誘導して、この作用で電磁波を反射することにより解決される。

## 【0004】

また、上記のように形成される導電膜は、光学機器においてはいうまでもなく、民生用機器、特にTV、コンピュータ端末の陰極線管パネル等に形成されるが、表示画像のコントラストやパネル面での外光の反射等の問題があり、これらの反射光の防止に関して数多くの検討がなされてきた。

## 【0005】

従来の反射防止方法は、例えば、特開昭61-118931記載のように、ブラウン管表面に防眩効果を持たせるために表面に微細な凹凸を有するSiO<sub>2</sub>層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして表面に凹凸を設ける等の方法が採られてきた。

## 【0006】

しかし、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射層を設ける方法ではないため、反射率の低減には限界があり、また、ブラウン管等においては、解像度を低下させる原因ともなっていた。

## 【0007】

また、近年の技術進歩により、ブラウン管パネル表面の形状が、従来の球状か

ら平坦（フラット）な形状へと変化してきている。このようなブラウン管パネルは、表面の形状は平坦であっても、内面の形状は従来どおりの球状であるため、平坦化が進むにつれてパネル周辺部と中心部との硝子厚さが大きく異なることとなり、パネル面内の透過率の差異が大きくなってしまいうという問題点があった。この透過率の差異を補償するために、硝子自体の透過率を上げることにより硝子厚さによるパネル面内の透過率の差異を緩和する手法も採用されているが、パネル面内の透過率が全体的に上がってしまうため、画像表示時のコントラストが低下するという問題点があった。

## 【0008】

これらの問題を解決するために、ブラウン管パネル表面に導電層を形成し、その上に該導電層よりも屈折率の低い低屈折率層を形成することにより、光の干渉作用を利用して反射光を防止する低反射導電膜が提案されている。例えば、帯電防止性であれば導電膜の表面抵抗値を $1 \times 10^9 \Omega/\square$ 以下とし、電磁波遮蔽性であれば、 $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下とすることが好ましい。また、コントラストの低下については、着色性のある着色層をブラウン管パネル表面に形成し、パネル面内の透過率を全体的に下げることにより調整され、着色層、導電層、および低屈折率層の3層構造を有する着色された低反射導電膜も提案されている。

## 【0009】

このような低反射導電膜の作成方法として、従来よりスパッタ法やCVD法が提案されているが、スパッタ法は設備が大掛かりになりコストがかかること、CVD法はブラウン管表面を少なくとも $350^\circ\text{C}$ 以上の高温に加熱する必要がある、ブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下する等の問題がある。

## 【0010】

これらの方法に対し、導電性微粒子を溶媒中に分散させた塗布液をブラウン管パネル表面に塗布し、乾燥させることにより導電膜を形成する方法は低コスト、低温で成膜できることから有利である。

## 【0011】

上記塗布法に用いられる導電性微粒子として、Ag、Au、Pd、Ruといっ

た金属微粒子およびそれらの合金微粒子、あるいはITO（スズドープ酸化インジウム）、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）や $\text{RuO}_2$ といった金属酸化物微粒子が用いられており、よりコストの安い材料で、かつ十分な電磁波シールド性能を発揮できることが求められている。

#### 【0012】

さらにATOやITO等はn型半導体であるため、大気中の酸素の吸着により経時的に導電性が悪化する傾向がある。また、金属微粒子を用いた場合でも、酸化還元電位が低い材料を用いた場合、その基材が置かれる環境によっては金属微粒子が酸化されてしまうおそれがある。

#### 【0013】

これらの課題を解決するため、導電膜の導電性をより向上させると共に、経時的な導電性の低下を防ぐ方法が求められていた。

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、導電層形成用塗布液や低屈折率層形成用塗布液を用いて形成される低反射導電膜、および着色層形成用塗布液、導電層形成用塗布液や低屈折率層形成用塗布液を用いて形成される着色低反射導電膜において、その導電性を更に向上させ、経時的な導電性の低下を抑制し、反射率や耐擦傷性が悪化せず、かつ透明で低反射機能を兼ね備えた導電膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性微粒子を含む導電層の上に、導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも2層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴とする低反射導電膜、および着色性成分を含む着色層と、前記着色層の上に形成された導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも3層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴とする着色低反射導電膜



を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、基体上に導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成する低反射導電膜の製造方法、および基体上に着色性成分を含む着色層形成用塗布液を塗布し、その後導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより着色低反射導電膜を形成する着色低反射導電膜の製造方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明は、低屈折率層形成用塗布液中に、溶媒、ケイ素化合物、および硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液、基体上に、前記低反射導電膜または前記着色低反射導電膜を形成した被覆物品、および前記被覆物品を前記低反射導電膜または前記着色低反射導電膜を外面にして組み込まれている表示装置を提供する。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下、低反射導電膜および着色低反射導電膜、その製造方法、およびそれを備えた基材について具体的に説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明の低反射導電膜は、導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも2層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴としている。前記導電層と前記低屈折率層との間に別の層を設けてもよい。

【 0 0 2 0 】

また、前記低反射導電膜は、基体上に導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより形成される。

【 0 0 2 1 】

前記導電性微粒子は、金属酸化物微粒子または金属微粒子が好ましく用いられ

、導電性、化学的実用性、耐久性等の点から金属酸化物微粒子としては、Sn、Sb、In、Zn、Ga、Ru、Al、Si、Ti、Zrの酸化物からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、金属微粒子としては、Ag、Au、Pd、Ru、Pt、Ir、Re、Rh、Cu、およびNiからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。2種以上、すなわち、合金金属の例としては、Au-Pd、Ru-Re、Au-Ag、Ag-Pd等が挙げられる。また、特に前記金属酸化物微粒子としては、ITO微粒子またはATO微粒子等の複合金属酸化物微粒子が好適に使用できる。

## 【0022】

本発明の導電層形成用塗布液に用いられる導電性微粒子分散液は以下の方法で調製される。例えば、ITO微粒子のような複合金属酸化物微粒子を含む分散液であれば、In塩とSn塩とをアルカリで加水分解してSn/Inの水酸化物を共沈させ、この共沈物を焼成することによりITO粉末とすることができる。このITO粉末を液媒と混合し、サンドミル、ボールミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカー等の公知の分散手段で分散することにより分散液を得ることができる。また、金属酸化物微粒子であれば、金属酸化物微粒子粉末と液媒とを混合し、前記分散手段により分散液を得ることができる。

## 【0023】

また金属微粒子分散液であれば、金属塩溶液に硫酸第一鉄、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド等の還元剤を添加し、金属微粒子を還元析出することにより調製することができる。その際に、分散性を向上させるために保護コロイドと呼ばれる無機イオン、有機酸、高分子や界面活性剤を含有させてもよい。これらの保護コロイドとしては、クエン酸、ギ酸、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、セルロース類等が挙げられる。また、調製後、限外濾過、イオン交換等で不要なイオンを除去することにより分散液の安定性を向上させることができる。

## 【0024】

前記分散液中において、金属微粒子は平均一次粒径が5～100nmであることが好ましい。金属微粒子の平均一次粒径が100nm超では、形成される膜に

において可視光の散乱が生じて、膜の曇価が上昇し視認性が低下する。また、塗布液中での金属微粒子の分散均一性および分散安定性が著しく損なわれる。金属微粒子の平均一次粒径は、塗布液中での分散安定性や、液を塗布して形成した膜の導電特性などから、5～30 nmであることが好ましく、5～20 nmであることが特に好ましい。

## 【0025】

また、金属酸化物微粒子の平均一次粒径についても、同様の理由で5～100 nmであることが好ましく、10～50 nmであることが特に好ましい。

## 【0026】

導電層形成用塗布液中の金属微粒子および金属酸化物微粒子の濃度については、塗布液全重量に対して0.01～20%（質量基準とする。特記ないかぎり以下同じ。）とするのが好ましく、0.05～5%とするのが特に好ましい。金属微粒子および金属酸化物微粒子の濃度が20%超では、形成される膜の外観が悪化し、0.01%未満では、形成される膜の抵抗が上昇する。

## 【0027】

上記方法にて調製した導電性微粒子分散液は塗布液としてそのまま塗布してもよいが、成膜する膜の外観を整えるために、水および種々の公知の有機溶媒により適宜希釈して液の表面張力や粘性率等を制御することが好ましい。

## 【0028】

例えば、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール等の多価アルコール類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル等のエーテル類、2,4-ペンタンジオン、ジアセトンアルコール等のケトン類、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル類、*N*-メチルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄含有溶媒が好ましく用いられる。

## 【0029】

また、前記導電層形成用塗布液に、塗布液の塗布適性を向上させるため、添加

剤として  $\text{SiO}_2$ 、特にケイ酸エチル等を加水分解して得られる  $\text{SiO}_2$  ゾル、または  $\text{TiO}_2$  を加えてもよい。前記添加剤を加えることにより、塗布液の塗布適性が向上し、形成される膜の色調を制御できるために好ましい。これらの添加剤は、微粒子の形態、または金属アルコキシドの加水分解物等の形態で添加してもよく、超音波分散機やサンドミル等の分散機により分散した液として添加してもよい。さらに塗布液の基体への濡れ性を向上させるために、前記導電層形成用塗布液に種々の界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアルキルエーテル硫酸エステル等が挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の低屈折率層形成用塗布液は、前記導電層形成用塗布液を塗布して形成される導電層よりも低屈折率で、かつ硬度が高い低屈折率層を形成できる点からケイ素化合物を含む。

## 【 0 0 3 1 】

前記ケイ素化合物としては、 $\text{Si}$  アルコキシドを含む種々のものが使用でき、好適な材料として、 $\text{Si}(\text{OR})_y \cdot \text{R}'_{4-y}$  ( $y$  は 1 ~ 4 であり、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  はアルキル基を示す。) で示される  $\text{Si}$  アルコキシドまたはその部分加水分解物を含む液が挙げられる。前記ケイ素化合物としては、例えば、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドのモノマーまたは重合体が好ましく使用できる。

## 【 0 0 3 2 】

前記低屈折率層形成用塗布液は、ケイ素化合物である  $\text{Si}$  アルコキシドをアルコール、エステル、エーテル等の溶媒に溶解して作成され、前記溶媒に  $\text{Si}$  アルコキシドを溶解した  $\text{Si}$  アルコキシド溶液に、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フッ酸、またはアンモニア水溶液を添加して、 $\text{Si}$  アルコキシドを加水分解しても作成できる。また、前記  $\text{Si}$  アルコキシドは低屈折率層形成用塗布液に対して、 $\text{SiO}_2$  の固形分濃度として 0. 1 ~ 3 0 % 含まれていることが好ましい。3 0 % 超では液の保存安定性が悪化し好ましくない。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の低反射導電膜は、導電層形成用塗布液および低屈折率層形成用塗布液を基体上に塗布することにより形成されるが、本発明者らは鋭意研究の結果、上記製造方法によって形成された導電層中に硫黄化合物を含有させることによって導電膜の導電性が更に向上し、経時的な導電性の低下を抑制できることを見い出した。また、導電層中に硫黄化合物を含有させる方法として、後述するように前記導電層の上に塗布する低屈折率層形成用塗布液中に硫黄化合物を含有させることにより、形成された低屈折率層から導電層へと前記硫黄化合物が浸透し、その結果導電層中に硫黄化合物を含有させることができることを見い出した。

## 【 0 0 3 4 】

導電層中に硫黄化合物を含有させることによる導電性向上のメカニズムは、導電性微粒子表面に硫黄化合物が吸着することによって、加熱処理時の微粒子表面の酸化、及び大気中で保管したときの経時的な微粒子表面の酸化を抑制しているためである、と考えられる。特にITO微粒子等の金属酸化物微粒子においては、微粒子表面の酸素欠損がキャリア電子発生源となっており、酸化によりその酸素欠損が減少すると導電性が大きく悪化することが知られている。本発明においては上記硫黄化合物の吸着によって、酸素欠損の減少を効果的に抑制し、結果として膜の導電性を大幅に向上させることができるとともに、経時的な導電性の悪化を抑制することができると考えられる。

## 【 0 0 3 5 】

本発明に用いられる硫黄化合物としては、塗布液を塗布した後の乾燥または加熱により、前記導電層中に硫黄化合物が残存するものであれば特に限定されないが、具体的には、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化アンモニウム等の硫化塩、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩、チオ酢酸、チオ酢酸カリウム等のチオ酢酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩、 $\alpha$ -リポ酸、 $\alpha$ -リポアミド、チオジプロピオン酸、チオグリコール酸、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カリウム、チオ尿素等が挙げられる。これらのうち1種類を用いても、2種類以上を用いてもよい。

## 【 0 0 3 6 】

前記硫黄化合物を導電層中に含有させる方法としては、導電層形成用塗布液に直接硫黄化合物を含有させ基体へ塗布する方法、低屈折率層形成用塗布液に硫黄化合物を含有させ、導電層を形成後、低屈折率層形成用塗布液を塗布する方法が挙げられる。また、硫黄化合物をそのまま、または適当な溶媒に溶解して塗布液とし、基体側から、硫黄化合物塗布液／導電層形成用塗布液／低屈折率層形成用塗布液の順に塗布する方法、導電層形成用塗布液／硫黄化合物塗布液／低屈折率層形成用塗布液の順に塗布する方法、導電層形成用塗布液／低屈折率層形成用塗布液／硫黄化合物塗布液の順に塗布する方法いずれも使用できるが、導電性微粒子の安定性やコストを考慮すると、好ましい形態は、低屈折率層形成用塗布液に硫黄化合物を含有させ、導電層を形成後、低屈折率層形成用塗布液を塗布する方法である。この方法により、形成された低屈折率層から導電層へと硫黄化合物が浸透し、その結果導電層中に硫黄化合物を含有させることができる。

## 【 0 0 3 7 】

前記低屈折率層形成用塗布液中の前記硫黄化合物の含有量は、前記低屈折率層形成用塗布液全重量に対して 0.03～1.5%であることが好ましい。含有量が 0.03%未満では、硫黄化合物添加による導電性向上効果が低下し、1.5%超では膜の反射率が上昇し、また Si アルコキシドの重合が妨げられることにより膜の強度が低下するため好ましくない。より好ましくは 0.03～0.2%である。また、前記硫黄化合物は、前記低屈折率層形成用塗布液の調製の途中で適宜添加すればよい。

## 【 0 0 3 8 】

また、前記低屈折率層形成用塗布液には、屈折率を低下させる目的で  $MgF_2$  ソルを添加してもよい。さらに形成される膜の強度向上のためにバインダとして、Zr、Ti、Sn、Al 等のアルコキシドや、これらの部分加水分解物を添加して、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$  および  $Al_2O_3$  の 1 種以上の複合物を  $MgF_2$  や  $SiO_2$  と同時に析出させてもよい。さらに低屈折率層形成用塗布液の基体に対する濡れ性を向上させるために塗布液に界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアルキル

エーテル硫酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

また、本発明によれば、着色性成分を含む着色層と、前記着色層の上に形成された導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも3層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴とする着色低反射導電膜を形成することもできる。

【 0 0 4 0 】

また、着色低反射導電膜は、基体上に着色性成分を含む着色層形成用塗布液を塗布し、その後導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより形成される。ブラウン管パネル上に着色層形成用塗布液を塗布する場合、コントラストの向上を図るために、着色層は中性の色調であること（つまり、可視光の波長領域において特異な吸収を持たないこと）が好ましく、この点から前記着色層に含まれる着色性成分としては、カーボンブラックやチタンブラック等が好ましい。

【 0 0 4 1 】

前記着色層形成用塗布液は、前記着色性成分と液媒とを混合し、分散性を良好とするために適宜酸性とし、サンドミル等の公知の分散手段により分散液を得、適宜溶媒で希釈することにより得られる。前記着色性成分の濃度としては、0.5～2.0%であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、硝子厚さによるパネル面内の透過率の差異を緩和し、パネル面内の透過率が全体的に下げ、画像表示時のコントラストの向上を図る目的で、着色層の膜厚を調整し、基体の厚みの厚い部分の着色層の膜厚を薄く、逆に基体の厚みの薄い部分の着色層の膜厚を薄くすることもできる。また、基体の厚みの厚い部分の着色層の色調を淡く、逆に基体の厚みの薄い部分の着色層の色調を濃くすることもできる。

【 0 0 4 3 】

前記導電層形成用塗布液、前記低屈折率層形成用塗布液および前記着色層形成

用塗布液の基体上への塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート等の方法が好適に使用できる。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成し、形成される膜に防眩効果を付与してもよく、また、その上にシリカ被膜等のハードコート層を設けてもよい。

## 【 0 0 4 4 】

さらに、本発明の導電層をスピンコート法またはスプレーコート法で形成し、その上にSiアルコキシドを含む溶液をスプレーコートして、表面に凹凸を有するシリカ被膜のノングレアカート層を設けてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

前記導電層形成用塗布液、前記低屈折率層形成用塗布液および前記着色層形成用塗布液を基体に塗布した後、低反射導電膜または着色低反射導電膜を形成するため、加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は、塗布液の溶媒として沸点が100～250℃にある中～高沸点溶媒を用いる場合には、上記溶媒が膜中に残留することを防ぐために100℃以上であることが好ましい。一方、塗布液の溶媒として沸点が100℃以下にある低沸点溶媒を用いる場合には、室温下での乾燥や加熱処理によっても膜を形成できる。加熱処理の温度は、基板として用いられるガラス、プラスチック等の軟化点によって決定され、好ましい加熱処理の温度は100～500℃である。

## 【 0 0 4 6 】

本発明の導電層形成用塗布液、低屈折率層形成用塗布液および着色層形成用塗布液の基体に対する塗布量（膜厚）は、被塗布基体の種類、被塗布基体の使用目的等によって変動するが、導電層形成用塗布液の塗布量は、導電層の硬化膜（完全に硬化した場合における膜）の厚みとして約5～200nmとなる範囲であることが好ましい。5nm未満では膜の導電性が低下し、かつ2層膜または多層膜形成時の低反射性が低下するため好ましくなく、200nm超でも低反射性が低下するため好ましくない。低屈折率層形成用塗布液の塗布量は、低屈折率層の硬化膜の厚みとして約5～150nmとなる範囲が好ましい。5nm未満では膜強度が低下するため好ましくなく、150nm超では形成時の低反射性が低下するため好ましくない。着色層形成用塗布液の塗布量は、着色層の硬化膜の厚みとし



て約 5 ～ 2 0 0 n m となる範囲が好ましく、1 0 ～ 6 0 n m となる範囲が特に好ましい。5 n m 未満では着色が不十分となり、2 0 0 n m 未満では透過率が下がりすぎるため好ましくない。

#### 【0047】

本発明における低反射導電膜を形成する基体としては、ブラウン管パネル、複写機用ガラス板、計算機用パネル、クリーンルーム用ガラス、LCD用、PDP用等の表示装置の前面板等の各種ガラス、プラスチック基板等が挙げられ、本発明における表示装置としては、ブラウン管、複写機、計算機、LCD、PDP等が挙げられる。

#### 【0048】

#### 【実施例】

次に実施例（例 1 ～ 8）および比較例（例 9 ～ 1 0）を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。以下の実施例および比較例において、得られたゾル中の粒子の平均一次粒径はTEM（透過型電子顕微鏡、日立製作所製H9000）によって測定した。また、得られた膜の評価方法は次の通りである。

#### 【0049】

1) 表面抵抗値：ローレスタ抵抗測定器（三菱油化社製）により基体上に形成された膜の表面抵抗値を測定した。

2) 反射率：自記分光光度計U-3500（日立製作所製）により基体上に形成された膜の400～700nmでの視感反射率を測定した。

3) 耐擦傷性：1kg荷重下で消しゴム（ライオン社製50-50）で膜表面を50回往復後、その表面の傷の付き具合を目視で判断した。評価基準は、○：傷が全く付かない、△：傷が多少つく、×：一部に膜剥離が生じる、とした。

#### 【0050】

4) 耐酸化性：膜を形成した基体を80℃の高温空气中（高温空氣の湿度は室内湿度と同等）に200時間保管した後取り出し、1)と同様に表面抵抗値を測定した。

5) 膜厚：膜を形成した基体の断面をSEM（走査型電子顕微鏡、日本電子社

製 J S M 6 3 4 0 F) により観察し、測定した。

6) 膜透過率：自記分光光度計 U-3500 (日立製作所製) により膜を形成した基体の 550 nm での透過率を測定し、後に測定した基体のみの透過率を差し引き、膜のみの透過率を測定した。

【0051】

(ITO 微粒子分散液の調製)

硝酸インジウム 79.9 g を水 686 g に溶解した硝酸インジウム水溶液と、スズ酸カリウム 12.7 g を 10% 水酸化カリウム水溶液 400 g に溶解したスズ酸カリウム水溶液とを調製した。

【0052】

50℃ に加熱された 1000 g の水に攪拌しながら前記硝酸インジウム水溶液と前記スズ酸カリウム水溶液とを添加し、混合溶液中の pH を 11 に保持しながら水溶液中の硝酸インジウムとスズ酸カリウムとを加水分解した。このようにして生成した微粒子をろ別し、洗浄し、乾燥した後、窒素中 300℃ で 3 時間焼成し、さらに窒素雰囲気中、500℃ で 6 時間焼成して ITO ( $\text{SnO}_2$  の質量の比率は 17.5% であった。) の微粉末 (A) を得た。

【0053】

この微粉末 (A) 100 g をアセチルアセトン 40 g に分散させてからエタノール 360 g を加えた後、この分散液をサンドミルに收容し、この分散液中の微粉末 (A) をサンドミルで 5 時間粉碎して ITO の固形分濃度が 20% の A 液を得た。

【0054】

この A 液中の微粒子の平均粒径は 40 nm であった。このようにして得られた A 液は、6 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【0055】

(導電層形成用塗布液の調製)

上記 A 液をメタノール/エチレングリコールモノイソプロピルエーテル/ジアセトンアルコール = 100 : 25 : 5 (重量比) の混合溶媒で ITO 固形分濃度が 3.5% になるように希釈し、導電層形成用塗布液 (B 液) を得た。

【0056】

(低屈折率層形成用塗布液の調製)

ケイ酸エチル 50 g をメタノール 200 g に溶解し、攪拌下で濃硝酸 1.5 g と純水 33 g との混合溶液を滴下し、室温で 2 時間攪拌し、 $\text{SiO}_2$  濃度 4.9 % の液を得た (C 液)。

【0057】

C 液を、イソプロピルアルコール／エチレングリコールモノイソプロピルエーテル／アセチルアセトン／ジメチルホルムアミド = 100 : 24 : 8 : 8 (重量比) の混合溶媒で、 $\text{SiO}_2$  の固形分濃度が 1.3 % となるように希釈した (D 液)。

【0058】

上記 D 液 99.95 g に  $\alpha$ -リポ酸 (和光純薬社製) を 0.05 g 添加し、低屈折率層形成用塗布液 (E 液) を得た。このようにして得られた E 液、および後述する E1 ~ E7 液は、6 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【0059】

(着色層形成用塗布液の調製)

チタンブラック (型番 13M : 三菱マテリアル社製) 5 g と硝酸により pH 3 に調整した硝酸酸性水溶液 50 g を混合し、サンドミルで 2 時間粉碎してチタンブラックの固形分濃度が 9 % の F 液を得た。この F 液中の微粒子の平均粒径は 80 nm であった。このようにして得られた F 液は、2 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

上記 F 液をメタノール／エチレングリコールモノイソプロピルエーテル／ジアセトンアルコール = 100 : 25 : 5 (重量比) の混合溶媒でチタンブラック固形分濃度が 0.9 % になるように希釈し、着色層形成用塗布液 (G 液) を得た。

【0060】

(例 1)

14 インチブラウン管パネル表面をエタノールおよび水で洗浄した後、 $\text{CeO}_2$  の微粒子を用いて前記パネル表面を研磨し、洗浄した。次いで、B 液 20 g を

、パネル表面温度 4 5℃に加熱した前記 1 4 インチブラウン管パネル表面にスピ  
ンコート法で 1 5 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布した後、E 液 2 0 g をスピ  
ンコート法で 1 2 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布し、2 1 0℃で 3 0 分間加熱す  
ることにより低反射導電膜を得た。前記低反射導電膜を形成する導電層の硬化膜  
の膜厚は 1 0 0 n m であり、低反射層の硬化膜の膜厚は 1 0 0 n m であった。

## 【 0 0 6 1 】

## (例 2)

上記 D 液 9 9 . 9 5 g に  $\alpha$ -リポアミド (東京化成社製) を 0 . 0 5 g 添加し  
、低屈折率層形成用塗布液 (E 1 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 1 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反  
射導電膜を得た。

## 【 0 0 6 2 】

## (例 3)

上記 D 液 9 9 . 9 5 g にチオジプロピオン酸 (純正化学社製) を 0 . 0 5 g 添  
加し、低屈折率層形成用塗布液 (E 2 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 2 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反  
射導電膜を得た。

## 【 0 0 6 3 】

## (例 4)

上記 D 液 9 9 . 9 5 g にチオ硫酸ナトリウム (純正化学社製) を 0 . 0 5 g 添  
加し、低屈折率層形成用塗布液 (E 3 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 3 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反  
射導電膜を得た。

## 【 0 0 6 4 】

## (例 5)

上記 D 液 9 9 . 9 5 g にチオ尿素 (純正化学社製) を 0 . 0 5 g 添加し、低屈  
折率層形成用塗布液 (E 4 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 4 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反  
射導電膜を得た。

【 0 0 6 5 】

(例 6)

上記 D 液 9 9 . 9 5 g にチオグリコール酸ナトリウム (純正化学社製) を 0 . 0 5 g 添加し、低屈折率層形成用塗布液 (E 5 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 5 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反射導電膜を得た。

【 0 0 6 6 】

(例 7)

上記 D 液 9 9 . 9 g に  $\alpha$ -リポ酸 (和光純薬社製) を 0 . 1 g 添加し、低屈折率層形成用塗布液 (E 6 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 6 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反射導電膜を得た。

【 0 0 6 7 】

(例 8)

1 4 インチブラウン管パネル表面をエタノールおよび水で洗浄した後、CeO<sub>2</sub> の微粒子を用いて前記パネル表面を研磨し、洗浄した。次いで、G 液 2 5 g を、パネル表面温度 4 5 °C に加温した前記 1 4 インチブラウン管パネル表面にスピコート法で 1 5 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布した着色層を形成した後、B 液 2 0 g を前記着色層の上にスピコート法で 1 5 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布し、更に E 液 2 0 g をスピコート法で 1 2 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布し、2 1 0 °C で 3 0 分間加熱することにより着色低反射導電膜を得た。前記着色低反射導電膜を形成する着色層の硬化膜の膜厚は 4 0 n m であり、導電層の硬化膜の膜厚は 1 0 0 n m であり、低反射層の硬化膜の膜厚は 1 0 0 n m であった。

【 0 0 6 8 】

(例 9)

例 1 における E 液のかわりに D 液を用いる (つまり、硫黄化合物が含まれていない) 以外は例 1 と同様に処理し、低反射導電膜を得た。

【 0 0 6 9 】

## (例 1 0)

上記 D 液 9 8. 0 g に  $\alpha$ -リポ酸 (和光純薬社製) を 2. 0 g 添加し、低屈折率層形成用塗布液 (E 7 液) を得た。

例 1 における E 液のかわりに E 7 液を用いる以外は例 1 と同様に処理し、低反射導電膜を得た。

## 【0 0 7 0】

## (評価結果)

例 1 ～ 1 0 で得られた低反射導電膜の表面抵抗値、視感反射率、耐擦傷性、および耐酸化性、膜透過率を測定した結果を表 1 に示す。なお、表 1 において 3. 0 E 3 は  $3. 0 \times 10^3$  を意味し、他も同様である。

## 【0 0 7 1】

【表 1】

|       | 硫黄化合物<br>の種類          | 添加量<br>(%) | 表面抵抗値<br>( $\Omega/\square$ ) | 視感反<br>射率<br>(%) | 耐擦<br>傷性 | 耐酸化性<br>( $\Omega/\square$ ) | 膜透過<br>率<br>(%) |
|-------|-----------------------|------------|-------------------------------|------------------|----------|------------------------------|-----------------|
| 例 1   | $\alpha$ -リポ酸         | 0. 0 5     | 1. 5 E 3                      | 1. 9             | ○        | 2. 7 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 2   | $\alpha$ -リポア<br>ミド   | 0. 0 5     | 1. 4 E 3                      | 1. 8             | ○        | 2. 6 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 3   | チオジプロ<br>ピオン酸         | 0. 0 5     | 1. 6 E 3                      | 2. 0             | ○        | 3. 0 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 4   | チオ硫酸ナ<br>トリウム         | 0. 0 5     | 1. 5 E 3                      | 1. 8             | ○        | 3. 0 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 5   | チオ尿素                  | 0. 0 5     | 1. 5 E 3                      | 1. 9             | ○        | 3. 0 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 6   | チオグリコ<br>ール酸ナト<br>リウム | 0. 0 5     | 1. 9 E 3                      | 1. 9             | ○        | 3. 5 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 7   | $\alpha$ -リポ酸         | 0. 1       | 1. 3 E 3                      | 2. 0             | ○        | 2. 5 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 8   | $\alpha$ -リポ酸         | 0. 0 5     | 1. 5 E 3                      | 1. 4             | ○        | 2. 8 E 3                     | 8 0             |
| 例 9   | —                     | 0. 0       | 3. 0 E 3                      | 1. 5             | ○        | 7. 1 E 3                     | 1 0 0           |
| 例 1 0 | $\alpha$ -リポ酸         | 2. 0       | 6. 8 E 3                      | 4. 5             | △        | 1. 2 E 4                     | 1 0 0           |

## 【0 0 7 2】

【発明の効果】

本発明により形成される低反射導電膜または着色低反射導電膜において、導電層に硫黄化合物を含有させることにより、導電性を向上させ、経時的な導電性の悪化を抑制し、反射率や耐擦傷性が悪化せず、かつ透明で低反射機能を兼ね備えた導電膜を形成することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】導電性を向上させ、経時的な導電性の低下を抑制し、反射率や耐擦傷性が悪化せず、かつ低反射機能を兼ね備えた低反射導電膜および着色低反射導電膜、その製造方法、およびそれを備えた基材の提供。

【解決手段】導電性微粒子を含む導電層と、前記導電層の上に形成された前記導電層よりも屈性率の低い低屈折率層との少なくとも2層からなる低反射導電膜であって、前記導電層中に硫黄化合物を含むことを特徴とする低反射導電膜、および基体上に導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後硫黄化合物を含む低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成する低反射導電膜の製造方法。

【選択図】なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社